

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128022

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

B65B 55/02  
A23L 3/00  
A23L 3/3436  
B32B 27/18  
B32B 27/38  
B65B 55/06

(21)Application number : 2001-327364

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 25.10.2001

(72)Inventor : ITO YOSHIKI  
KASHIBA TAKASHI  
TAKASHIMA MASAHIKO  
OKADA SATOSHI  
WADA TOMOTAKA  
KUTSUNA TAKAAKI

(54) METHOD FOR ARTICLE PRESERVATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for article preservation, which is advantageous in terms of economy, ease of handling during the manufacture of a bag, workability during the filling of contents, ease of opening a sealed container and the like, by virtue of the use of an oxygen-absorbing multi-layered film having small overall thickness and excellent strength and flexibility.

SOLUTION: The oxygen-absorbing multi-layered film comprises: an outer layer which is composed of a thermoplastic resin; an adhesive layer; a reinforcing layer which is composed of the thermoplastic resin; the adhesive layer; and a sealant layer which is composed of an oxygen-absorbing layer, in which an iron-based oxygen absorbent is contained in the thermoplastic resin, and an oxygen-permeable thermoplastic resin. The adhesive layer is composed of a gas-barrier epoxy resin cured product of an epoxy resin and an epoxy resin curing agent, which contains a xylenediamine unit (N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N) of 30 wt.% or more. An article is hermetically sealed by using the oxygen-absorbing multi-layered film, and heated for sterilization at 85-150° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128022

(P2003-128022A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 6 5 B 55/02		B 6 5 B 55/02	A 4 B 0 2 1
A 2 3 L 3/00	1 0 1	A 2 3 L 3/00	1 0 1 A 4 F 1 0 0
3/3436		3/3436	
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	G
27/38		27/38	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-327364(P2001-327364)

(22) 出願日 平成13年10月25日(2001. 10. 25)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 伊東 芳樹

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 加柴 隆史

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物品の保存方法

(57) 【要約】

【解決手段】熱可塑性樹脂からなる外層、接着剤層、熱可塑性樹脂からなる補強層、接着剤層、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を含有した酸素吸収層及び酸素透過性熱可塑性樹脂からなるシーラント層からなり、前記接着剤層がキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)を30重量%以上含む、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とのガスバリア性エポキシ樹脂硬化物からなる酸素吸収多層フィルムを使用して、物品を密封し、85～150℃での加熱殺菌を施す。

【効果】総厚さが薄く、強度及び柔軟性に優れる酸素吸収多層フィルムを使用することから、経済性、製袋時の取り扱い易さ、内容物充填時の作業性、容器としての開封容易性等の面において有利である。

(2)

特開 2003-128022

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱可塑性樹脂からなる外層、接着剤層、熱可塑性樹脂からなる補強層、接着剤層、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を含有した酸素吸収層及び酸素透過性熱可塑性樹脂からなるシーラント層からなり、前記接着剤層が、キシリレンジアミン単位( $\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$ )を 30 重量%以上含む、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とのガスバリア性エポキシ樹脂硬化物からなる酸素吸収多層フィルムを使用して、物品を密封し、85℃以上 150℃以下での加熱殺菌を施すことを特徴とする物品の保存方法。

【請求項 2】前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を構成するエポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミン単位又はパラキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】前記ガスバリア性エポキシ樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂硬化剤が、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】前記接着剤層の厚さが各 0.1～20μm である請求項 1 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸素吸収による内容物の保存を目的とした食品や医薬品などの包装材料に使用される酸素吸収多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、内容物保存を目的とした包装材料には、軽量性、経済性等の理由からプラスチックフィルムや容器の使用が主流になっている。食品、医薬品、化粧品などの包装に用いられるプラスチックフィルムの要求性能としては、各種ガスに対するバリア性、透明性、耐レトルト処理性、耐衝撃性、柔軟性、ヒートシール性などが挙げられるが、内容物の性能あるいは性質を保持するという目的から、高湿度下やレトルト処理後などの条件下も含めた酸素および水蒸気に対する高いバリア性が特に要求されている。

【0003】一方、鉄粉等の酸素吸収剤を通気性包装材料を用いて包装した脱酸素剤、あるいは、熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物を通気性包装材料にて包装してなる、ラベル型、パッキン型、カード型等の脱酸素剤が、食品、医薬品等を保存するために使用されている。さらに、脱酸素包装技術の一つとして、熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる酸素吸収層を配した、脱酸素機能を備えた多層体材料からなる包装容器、すなわち脱酸素容器の開発が行われている。

【0004】鉄系酸素吸収剤を樹脂に配合した酸素吸収性樹脂組成物としては、例えば特開昭 60-158257 号公報、特開昭 63-281964 号公報、特開平 4

2

ー 90847 号公報、特開平 7-268140 号公報等に鉄系酸素吸収剤を熱可塑性樹脂に分散、混合したものの記載がある。

【0005】一般に、酸素吸収多層体は、保護外層、ガスバリア層、酸素吸収層、シーラント層となるフィルムの各材料を積層させることにより構成され、ガスバリア層と酸素吸収層の接着には、押出ラミネートやドライラミネートを用いている。特開平 8-72941 号公報、特開平 7-309323 号公報、特開平 9-40024 号公報には、鉄系酸素吸収性樹脂層を有する多層シート、多層フィルム等の酸素吸収多層体の記載がある。

【0006】ガスバリア層を形成するガスバリア性材料としては、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) コートおよびフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH 樹脂) フィルム、ポリビニルアルコール (PVA) コートフィルム、メタキシリレンアジバミドフィルム、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) やシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) などを蒸着した無機蒸着フィルム、アルミ箔などが知られており、その特性に応じて内容物の種類や用途別に使い分けられている。ガスバリア性材料に酸素吸収層を積層する際には、ガスバリア性材料に接着剤を塗布して酸素吸収層を接着させるドライラミネート法や、必要に応じてガスバリア性材料にアンカーコート剤を塗布し、その上に酸素吸収層となる溶融した樹脂組成物層を圧着してフィルム状に積層させる押出ラミネート法などが用いられている。これらの方法で使用する接着剤またはアンカーコート剤には、接着性能が高い点から、水酸基等の活性水素基を有する主剤とイソシアネート基を有する硬化剤からなる二液型ポリウレタン系接着剤が主に使用されている (例えば、特開平 9-316422 号公報)。

【0007】しかしながら、ガスバリア層は、一般に他の熱可塑性樹脂との接着性が低く、他の熱可塑性樹脂層と積層するためには接着剤を使用せざるを得ない。すなわち、従来の酸素吸収多層体は、ガスバリア層及び酸素吸収層との接着のために、両層間に接着剤層又はアンカーコート層などの接着の役割を担う層を別途設ける必要があり、経済性や製造工程での作業性などの面で不利を被るものであった。さらに、酸素吸収多層体は、通常のバリアフィルムと比較し、全体の厚みが増大することが避けられず、積層体の柔軟性が悪くなるという問題がある。

【0008】また、鉄系酸素吸収剤を樹脂に配合した酸素吸収性樹脂組成物を酸素吸収層とし、酸素吸収性多層容器として食品等の保存に用いた場合、酸素吸収層に配合した鉄粉が容器内の酸素を吸収した時の錆の色により外観が悪くなり、食品等の被保存物のイメージを損なう場合があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点を解決し、酸素吸収機能を有し、経済性、フィル

3

ム剛性、内容物保存性に優れた、食品や医薬品などの包装材料に使用される隠蔽性の良い外観良好な酸素吸収多層フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ある特定の成分により形成されるガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を、印刷を施した外層と酸素吸収層間にエポキシ系樹脂接着剤として用いることによりガスバリア性、層間接着性、および耐レトルト処理性、耐衝撃性、柔軟性などの諸性能及び経済性に優れた外観良好な積層フィルムを使用した保存方法を見出し、本発明に至った。

【0011】すなわち本発明は、少なくとも、熱可塑性樹脂からなる印刷を施した外層、エポキシ樹脂系硬化物からなる接着剤層、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を含有した酸素吸収層及び酸素透過性熱可塑性樹脂からなるシーラント層からなる酸素吸収多層フィルムにおいて、前記接着剤層がキシリレンジアミン単位を30重量%以上含むガスバリア性エポキシ樹脂硬化物からなる酸素吸収多層フィルムを使用して、物品をヒートシールにより密封して包装体とし、この包装体を85℃以上150℃以下での加熱殺菌を施す方法に関する。本発明で使用する酸素吸収多層フィルムは、外層と酸素吸収層との間には、エポキシ樹脂硬化物からなる接着剤層の他には熱可塑性樹脂ガスバリア層又は無機ガスバリア層等のガスバリア層を設けないものである。

【0012】本発明で使用する酸素吸収多層フィルムは、特に、前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物を構成するエポキシ樹脂が、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂である酸素吸収多層フィルムである。本発明で使用する酸素吸収多層フィルムは、特に、前記ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物がエポキシ樹脂をエポキシ樹脂硬化剤により硬化させてなり、該エポキシ樹脂硬化剤が、キシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤である酸素吸収多層フィルムである。

【0013】エポキシ樹脂硬化剤は、下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)、(B)および(C)の反応生成物として製造することができる。

(A)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B)アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の酸素吸収多層フィルムについて詳細に説明する。本発明に用いる熱可塑性樹脂からなる外層及び熱可塑性樹脂からなる補強層としては、耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂を好ましく使用すること

(3)

特開2003-128022

4

ができる。例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系フィルム、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系フィルム、ポリ(メタ)アクリル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVCH)系フィルム、ポリビニルアルコール系フィルムなどが挙げられる。この中でもポリオレフィン系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリアミド系フィルムがより好ましい。外層と補強層とは、同種の熱可塑性樹脂であってもよく、異種の熱可塑性樹脂であってもよい。これらのフィルムは、一軸ないし二軸方向に延伸されているものが好ましく、その厚さとしては10～300μm程度、好ましくは10～100μm程度が実用的である。

【0015】外層の接着剤と接触する面、補強層の接着剤と接触する両面の少なくとも一つの面には、印刷層を設けることが好ましい。印刷層は、酸素吸収多層フィルムの実質的に全面に対して設けられ、酸素吸収層を遮蔽して酸素吸収させる前のみならず酸素吸収させた後に亘るまで外観を良く保つ効果を果たす。

【0016】印刷層を設ける際には、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、オフセット印刷機等の従来のポリマーフィルムへの印刷に用いられてきた一般的な印刷設備及び方法が適用され得る。また、印刷層を形成するインキについても、アゾ系、フタロシアニン系などの顔料、ロジン、ポリアミド樹脂、ポリウレタンなどの樹脂、メタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤等から形成される従来のポリマーフィルムへの印刷に用いられてきたインキ組成物が適用され得る。

【0017】印刷に先だって、ムラのない印刷層が形成されるように、外層の印刷剤と接触する表面には火炎処理やコロナ放電処理などの表面処理が実施されることが好ましい。さらに、膜切れやはじきなどのムラのない接着剤層が形成されるように、印刷層の接着剤と接触する表面に火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されることが好ましい。

【0018】本発明における接着剤層は、キシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)を30重量%以上含む、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との硬化反応生成物であってガスバリア性を有する。接着剤層は、キシリレンジアミン単位をエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂硬化剤の少なくとも一方に含むものの硬化反応生成物であり、好ましくは、キシリレンジアミン単位をエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の両方に含むものからなる硬化反応生成物である。

【0019】本発明の接着剤層に含まれるアミド基部位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア性および可撓性ポリマーフィルムへの良好な接着強度が得られる。そのために、本発明における接着

10

20

30

40

50

5

剤層を構成するガスバリア性樹脂硬化物は、キシリレンジアミン単位を30重量%以上、好ましくは40重量%以上含む。一方、接着剤層を構成するガスバリア性樹脂硬化物中のキシリレンジアミン単位の上限は、好ましくは95重量%、より好ましくは90重量%である。キシリレンジアミン単位が多すぎると接着性が不足することがある。

【0020】本発明の接着剤層は、外層と補強層又は補強層と酸素吸収層とを、熱可塑性樹脂ガスバリア層又は無機ガスバリア層等のガスバリア層を設けずに直接接着する層である。本発明における接着剤層は、層間の良好な接着性を発現する。

【0021】また、本発明における接着剤層は、高いガスバリア性を有する。接着剤層の酸素透過係数は、温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過係数が $0.1\text{cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、接着剤を塗布した外層の温度23°C、相対湿度60%条件下における酸素透過度は、外層の種類によらず、 $20\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。以下に、接着剤層に用いるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤について詳細に説明する。

【0022】エポキシ樹脂は、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。具体的にはメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、パラアミノフェノールのトリグリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが使用できる。特に、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂をエポキシ樹脂成分として使用することが好ましい。さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

【0023】エポキシ樹脂硬化剤は、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物を主成分とする。あるいは、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1~8の一価のカルボン酸および/またはその誘導体との反応生成物を主成分とする。

【0024】エポキシ樹脂硬化剤は、メタキシリレンジ

(4)

特開2003-128022

6

アミンまたはバラキシリレンジアミンと、前記したアシル基を有する多官能性化合物との縮合反応によるアミド結合を複数有するアミド化合物である。アミド化合物は、付加重合又は縮重合によりオリゴマーを形成していてもよい。

【0025】メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などの不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸が挙げられる。不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸の誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物も使用できる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらのエステル、アミドまたは酸無水物が好ましい。

【0026】メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンと、アミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸との反応における配合比は、メタキシリレンジアミンまたはバラキシリレンジアミンのアミノ基に対する不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸のカルボキシル基のモル比が0.3~0.95の範囲が好ましい。

【0027】また、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの炭素数1~8の一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などを上記不飽和カルボン酸またはポリカルボン酸と併用してジアミンと開始反応をさせて成るアミド化合物を使用してもよい。

【0028】さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂硬化剤を適切な割合で混合して使用することもできる。本発明のガスバリア性接着剤層を構成するエポキシ樹脂硬化物中のキシリレンジアミン単位( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}$ )の含有量は、硬化後のエポキシ樹脂成分の重量を基準として30重量%以上であり、40重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましい。キシリレンジアミン単位の末端は、アシル基とアミド基部位を形成していることが好ましい。

【0029】本発明の接着剤層に含まれるキシリレンジアミン単位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に前記範囲のような高い割合でキシリレンジアミン単位が存在することにより、より高い酸素バリア性および可撓性ポリマーフィルムへの良好な接着強度が得られる。一方、キシリレンジアミン単位の含有量の上限は、好ましくは95重量%、より好ましくは90重量%である。キシリレンジアミン単位が多すぎると接着性が不足することがある。

【0030】ガスバリア性エポキシ樹脂硬化物は、エポ

50

(5)

特開 2003-128022

7

8

キシ樹脂としてメタキシリレンジアミン単位もしくはパラキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂を使用するか、または、エポキシ樹脂硬化剤としてキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤を使用する。好ましくは、メタキシリレンジアミン単位もしくはパラキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂とキシリレンジアミン単位を含むエポキシ樹脂硬化剤の組み合わせを使用する。

【0031】本発明において接着剤層を形成するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が0.5～5.0、好ましくは0.8～3.0の範囲である。

【0032】本発明における接着剤層は、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を調製し、該塗布液を熱可塑性樹脂からなる印刷を施した外層又は酸素吸収層等の表面に塗布後、必要により乾燥あるいは熱処理することにより形成される。塗布液の調製の際には、そのエポキシ樹脂硬化物を得るのに十分なエポキシ樹脂組成物の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化する。すなわち、エポキシ樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶剤を用いない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約5重量%程度の組成物濃度にする場合までの様々な状態をとり得る。

【0033】適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的低沸点溶媒がより好ましい。

【0034】塗布液を熱可塑性樹脂からなる印刷を施した外層や酸素吸収層等に塗布する場合においては、基材の表面の湿潤を助けるために、本発明の塗布液の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビッケミー社から入手しうるBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物（ガスバリア層）の全重量を基準として0.01重量%～2.0重量%の範囲が好ましい。

【0035】また、本発明の酸素吸収多層フィルムのガ

スバリア性、耐衝撃性などの諸性能を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。このような無機フィラーは平板状であることが好ましい。無機フィラーを添加する場合には、硬化反応後の樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～10.0重量%の範囲が好ましい。

【0036】本発明の塗布液を熱可塑性樹脂からなる印刷を施した外層や酸素吸収層等に塗布する際の塗装形式としては、ロール塗布やスプレー塗布、エアナイフ塗布、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用される塗装形式のいずれも使用され得る。この中でもロール塗布またはスプレー塗布が好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なロールコートあるいはスプレー技術および設備が適用され得る。

【0037】本発明で使用するエポキシ系接着剤は、通常は硬化反応が速いので、後硬化は必ずしも必要でないが、十分な接着性を確保するために張り合わせ後にエージングによる後硬化を行っても差し支えない。熱可塑性樹脂からなる印刷を施した外層や酸素吸収層等に塗布、乾燥・熱処理した後の接着剤層の厚さは、下限が0.1μm、好ましくは0.5μmが必要であり、上限が20μm、好ましくは15μmである。最も好ましくは、1～12μmの範囲が実用的である。0.1μm未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方20μmを超えると柔軟性を失い、また、膜厚にムラが生じる。

【0038】本発明の接着剤層を形成するエポキシ樹脂硬化物は、延伸する必要なく高いガスバリア性を発揮する。本発明において、熱可塑性樹脂からなる印刷を施した外層と酸素吸収層の間に良好な接着強度が発現する。これは、接着剤層を形成するエポキシ樹脂硬化物中に存在する多くの官能基が各層の表面と強く相互作用するためであると考えられる。また、本発明の接着剤層を形成するエポキシ樹脂硬化物は、靱性、耐湿熱性に優れることから、耐衝撃性、耐熱処理性などに優れた酸素吸収多層フィルムが得られる。また、得られた多層フィルムは薄膜化でき、柔軟性に優れ、製袋特性に優れる。

【0039】本発明の酸素吸収層は、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を配合することにより製造される。本発明において熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を配合する量は、酸素吸収性樹脂組成物中、鉄系酸素吸収剤10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる量である。この範囲より多いと、樹脂組成物の加工性に問題が生じ、少ないと酸素吸収性能が低下する。鉄系酸素吸収剤は、酸素吸収層の層厚を薄くするために細かい方がよく、平均粒径は1～150μmが好ましく、5～100μmが特に好ましい。酸素吸収層の厚みは1～200μmが好ましく、5～100μmがより好ましい。

【0040】本発明に用いられる鉄系酸素吸収剤中の鉄粉としては、特に制限はなく、還元鉄粉、噴霧鉄粉、電

50

9

解鉄粉が用いられる。また、鉄系酸素吸収剤に用いる鉄粉の粒径は、酸素吸収性樹脂の層厚を薄くするために細かい方がよく、平均粒径は1～150 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～100 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。鉄系酸素吸収剤としては、前記した鉄粉とハロゲン化金属の混合物が好ましい。ハロゲン化金属は鉄粉の酸素吸収反応に触媒的に作用するものである。ハロゲン化金属としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物、臭化物又はヨウ化物が用いられ、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム又はバリウムの塩化物又はヨウ化物が好ましく用いられる。ハロゲン化金属の配合量は、鉄粉100重量部当たり好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。

【0041】ハロゲン化金属は、鉄粉を主剤とした酸素吸収剤の必須成分として鉄粉とともに使用されるが、鉄粉に付着して容易に分離しないよう予め混合して添加することが好ましい。例えば、ボールミル、スピードミル等を用いてハロゲン化金属と鉄粉を混合する方法、鉄粉表面の凹部にハロゲン化金属を埋め込む方法、バインダーを用いてハロゲン化金属を鉄粉表面に付着させる方法、ハロゲン化金属水溶液と鉄粉を混合した後乾燥して鉄粉表面に付着させる方法等の方法がとられる。好ましい鉄系酸素吸収剤は、鉄粉とハロゲン化金属を含む組成物であり、特に好ましくは、鉄粉にハロゲン化金属を付着させたハロゲン化金属被覆鉄粉からなる酸素吸収剤である。本発明の酸素吸収性樹脂組成物には、鉄粉及びハロゲン化金属以外の成分を配合することもできる。

【0042】本発明における鉄系酸素吸収剤を配合する熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂が好ましく用いられる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンに例示されるポリエチレン類、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンブロック共重合体及びプロピレン-エチレンランダム共重合体に例示されるポリプロピレン類、メタロセン触媒によるポリオレフィン類、ポリメチルペンテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体に例示されるエラストマー類あるいはこれらの混合物が挙げられる。この中では、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン又はメタロセン触媒によるポリエチレンが特に好ましい。

【0043】本発明において、接着剤層と酸素吸収層の間には、層間接着強度を高めるために、酸素吸収剤を含まない熱可塑性樹脂からなる中間層を設けることができる。中間層に用いる熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン樹脂が好ましく、酸素吸収層との相溶性を考慮し、前記した酸素吸収層に用いる樹脂と同種のものが好ましい。中間層の厚みは、10～50 $\mu\text{m}$ が好ましく、15～40

(6)

特開2003-128022

10

$\mu\text{m}$ が特に好ましい。補強層と酸素吸収層間に中間層を設けることにより、酸素吸収層中の鉄粉により生じうる酸素吸収層表面の凹凸を中間層裏面に反映させることがないために、接着剤の塗り斑を防止することが可能となり、ガスバリア性、層間接着性等に優れた多層フィルムを得ることができる。

【0044】本発明の酸素吸収多層フィルムを構成するヒートシール層は、本発明の酸素吸収多層フィルムを包装容器の一部または全部に利用した際にシーラントとなる部分であり、また収納物品と酸素吸収層を隔離する隔離層としての役割や、包装容器内の酸素が酸素吸収層中の脱酸素剤に速やかに吸収されるために効率良く酸素透過する酸素透過層としての役割を有する。

【0045】本発明の酸素吸収多層フィルムを構成するヒートシール層には熱融着の役割を果たすことが可能で、かつ酸素透過性を有する熱可塑性樹脂であれば、制限することなく使用することができる。例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるポリエチレン等の各種ポリエチレン類、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、プロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、メタロセン触媒によるポリプロピレン等の各種ポリプロピレン類、ポリメチルペンテン、熱可塑性エラストマー等が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせて使用することができる。

【0046】ヒートシール層には酸化チタン等の着色顔料、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、安定剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレー、マイカ、シリカ等の充填剤、消臭剤等を添加しても良い。

【0047】本発明の酸素吸収多層フィルムを構成するヒートシール層の膜厚は、10～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、20～60 $\mu\text{m}$ であればより好ましい。ヒートシール層の膜厚が10 $\mu\text{m}$ より薄いと酸素吸収層の脱酸素剤が表面に露出したり、ヒートシール強度が低下するため好ましくない。また、ヒートシール層の膜厚が100 $\mu\text{m}$ より厚いと、積層が困難になったり、また酸素透過性が低下してフィルムの酸素吸収性能が低下し、さらに製造コストが大きくなるため好ましくない。

【0048】本発明の酸素吸収多層フィルムの総厚さは、好ましくは125 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは115 $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。本発明の酸素吸収多層フィルムは、該積層フィルムを構成するガスバリア層を別途設ける必要がなく、経済性の面で有利となる。また、本発明の酸素吸収多層フィルムは、耐衝撃性、レトルト耐性、柔軟性に優れ、かつ外観良好であり、容器として



11

の内容物の充填等において作業性の面で有利となる。

【0049】前記した酸素吸収多層フィルムを使用し、物品をヒートシールにより密封して包装体とし、この包装体を85℃以上150℃以下での加熱殺菌を施す方法により、物品の長期の保存が可能になる。保存される物品は、食品、医薬品等制限なく適用できる。物品の殺菌の方法は、ボイル殺菌、レトルト殺菌等の加熱殺菌が適用できる。加熱殺菌の温度は、85℃以上150℃以下である。加熱殺菌の時間は、通常、1～60分である。

【0050】

【実施例】以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0051】塗布液1

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Aを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Aを90重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度：30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液1を得た。

【0052】塗布液2

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、アミド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Bを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Bを66重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度：30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液2を得た。

【0053】塗布液3

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.17molのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミ

(7)

特開2003-128022

12

ド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Cを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Cを100重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度：30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、接着剤塗布液3を得た。

【0054】塗布液4

10 メタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約2：1のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物であるエポキシ樹脂硬化剤（三菱ガス化学（株）製；商品名ガスカミン340）を70重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度：30重量%）、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）50重量部、及び、アクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部を加え、よく攪拌し、接着剤塗布液4を得た。

20 【0055】塗布液5

ビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；商品名エビコート807）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Aを64重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度：30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；商品名BYK381）を0.02重量部加えよく攪拌し、接着剤塗布液5を得た。

【0056】塗布液6

30 反応容器に1molのテトラエチレンペンタミンを仕込んだ。窒素気流下100℃に昇温し、0.4molのビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；商品名エビコート828）を1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。固形分濃度が40重量%になるように所定量のメタノールを加え、アミド基部位を有するオリゴマーであるエポキシ樹脂硬化剤Dを得た。メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；商品名TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Dを144重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度：30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビ

40 【0057】塗布液7

キシリレンジアミン単位を含まないポリウレタン系接着剤塗布液として、ポリエーテル成分（東洋モートン（株）製；商品名TM-329）を50重量部、ポリイソシアネート成分（東洋モートン（株）製；商品名CAT-8B）を50重量部含む酢酸エチル溶液（固形分濃度：30重量%）をよく攪拌混合し、接着剤塗布液7を得た。

50 【0058】塗布液8



13

キシリレンジアミン単位を含まないエポキシ系接着剤塗布液として、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂の代わりにビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；商品名エビコート828）を50重量部、エポキシ樹脂硬化剤Aの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Dを27重量部用い、よく攪拌混合し、接着剤塗布液8を得た。

#### 【0059】酸素吸収性樹脂組成物A

平均粒径30 $\mu$ mの鉄粉1000kgを加熱ジャケット付き真空乾燥機中に投入し、10mmHgの減圧下140℃で混合しつつ、塩化カルシウム50重量%水溶液50kgを噴霧し、乾燥した後、混合し、篩い分けし粗粒を除き、平均粒径30 $\mu$ mの鉄系酸素吸収剤1を得た。次に、ベント付き二軸押出機を用いて、エチレン-プロピレンランダム共重合体（チッソ（株）製、商品名F8090）を押出しながら、サイドフィードにて鉄系酸素吸収剤を、ポリプロピレン：鉄系酸素吸収剤=70：30重量比となるように供給し、混練し、ストランドダイから押し出した後、冷却、ペレタイザーにてペレット化し、酸素吸収性樹脂組成物Aを得た。

#### 【0060】酸素吸収性樹脂組成物B

鉄系酸素吸収剤1を用いて、ベント付き二軸押出機を用いて、直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリケム（株）製、商品名カーネルKC580S、以下LLDPE）を押出しながら、サイドフィードにて鉄系酸素吸収剤を、LLDPE：鉄系酸素吸収剤=70：30重量比となるように供給し、混練し、ストランドダイから押し出した後、冷却、ペレタイザーにてペレット化し、酸素吸収性樹脂組成物Bを得た。

#### 【0061】フィルム1

単軸押出機、Tダイ、冷却ロール及びスリッター及び巻取機からなる押出ラミネーター装置を用い、繰り出される無延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ（株）製、商品名RXC-11、厚さ50 $\mu$ m、以下CPP）上に作製した酸素吸収樹脂組成物Aを厚さ30 $\mu$ mで押出ラミネートし、酸素吸収層をコロナ放電処理し、CPPと酸素吸収樹脂層をラミネートし、CPP50 $\mu$ m/酸素吸収層30 $\mu$ mからなるフィルム1を作製した。フィルム1の酸素吸収樹脂層面の濡れ張力（JISK6768）は、42dyn/cmであった。

#### 【0062】フィルム2

また、同様にして、繰り出される無色のLLDPEフィルム（東セロ（株）製、商品名TCS、厚さ30 $\mu$ m）のコロナ放電処理した面の逆側に、作製した酸素吸収樹脂組成物Bを厚さ30 $\mu$ mで押出ラミネートし、さらに酸素吸収層上に直鎖状LLDPE（ダウケミカル社製、商品名PT1450）に酸化チタン10%添加した樹脂を厚さ20 $\mu$ mで押出ラミネートし、LLDPE30 $\mu$ m/酸素吸収層30 $\mu$ m/酸化チタン含有LLDPE20 $\mu$ m

(8)

特開2003-128022

14

からなるフィルム2を作成した。フィルム2の無色のポリエチレンフィルム面の濡れ張力（JISK6768）は、40dyn/cmであった。

#### 【0063】実施例1

塗布液1を厚み20 $\mu$ mの延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製；商品名バイレン、以下OPP）にバーコーターNo.3を使用して塗布し（塗布量：3g/m<sup>2</sup>（固形分として）、80℃で30秒乾燥させた後、フィルム2をニップロールにより貼り合わせ、35℃で1日間エージングすることにより、OPP20/接着剤層10/LLDPE30/酸素吸収層30/酸化チタン含有LLDPE20からなる積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、62.4重量%であった。

【0064】〈評価試験〉得られた積層フィルムを用いて150mm×200mmの三方シール袋を作製し、バイナブルとみかんのミックスジュース及びフルーツソースを重量比2：1の割合になるように150gを充填密封し、90℃・30分のボイル殺菌処理を施した。その後、23℃、60%RH下に保存し、保存3日目の袋内酸素濃度及び7日目のフルーツ外観を調査した。また、得られた積層フィルムについてラミネート強度（g/15mm）を、JISK-6854に指定されている方法を用い、T型剥離試験により100mm/minの剥離速度で測定した。結果を表1に示す。

#### 【0065】実施例2

塗布液1の代わりに塗布液2を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、61.9重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0066】実施例3

塗布液1の代わりに塗布液3を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、59.8重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0067】実施例4

塗布液1の代わりに塗布液4を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、60.6重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0068】実施例5

塗布液1の代わりに塗布液5を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、43.0重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0069】比較例1

50

(9)

特開2003-128022

15

塗布液1の代わりに塗布液6を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。接着剤層中のキシリレンジアミン単位(N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N)は、9.5重量%であった。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0070】比較例2

塗布液1の代わりにキシリレンジアミン単位を含まない塗布液7を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。実施例1と同様に評価試験を行った\*

16

\* 結果を表1に示す。

#### 【0071】比較例3

塗布液1の代わりにキシリレンジアミン単位を含まない塗布液8を用いた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製した。実施例1と同様に評価試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0072】

#### 【表1】

	キシリレンジアミン単位 含有量(重量%)	3日目酸素濃度 (vol%)	7日目フルーツ 外観	積層フィルム 引裂強度 (g/15mm)
実施例1	62.4	0.1以下	異常なし	960
実施例2	61.9	0.1以下	異常なし	960
実施例3	59.8	0.1以下	異常なし	990
実施例4	60.6	0.1以下	異常なし	1170
実施例5	43.0	0.1以下	異常なし	1090
比較例1	9.5	1.5	褐変	1150
比較例2	0	5.5	褐変	980
比較例3	0	7.8	褐変	70

#### 【0073】実施例11

塗布液1を用い、印刷を施した厚さ12μmのPETフィルムに塗布し、厚さ15μmの延伸ナイロンフィルムとを実施例1の方法で積層した後、さらに延伸ナイロンフィルム表面に実施例1の塗布液を塗布し、フィルム1の酸素吸収層面に貼り合わせた。積層方法は実施例1と同様とし、PET/延伸ナイロン/酸素吸収層/CPDからなる酸素吸収多層フィルムを得た。総厚みは約117μm、接着剤層厚みは10μmであった。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて、2枚の側面フィルムからなるスタンディングパウチ(130mm×160mm)を作製した。スタンディングパウチ口に空気を送って袋を開口し、同時に窒素置換もできる機構を備えた窒素置換機能付き自動充填機を用いて、作製した各スタンディングパウチの開口部からあずき160gを充填し、さらに袋内酸素濃度2%となるような窒素ガス10ccを封入後、密封した。充填袋を120℃、30分間のレトルト処理を施した後、袋内酸素濃度を調査し、性能評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0074】実施例12

塗布液2を用いた以外は実施例11と同様の方法で酸素吸収多層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0075】実施例13

塗布液3を用いた以外は実施例11と同様の方法で酸素吸収多層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0076】実施例14

塗布液4を用いた以外は実施例11と同様の方法で酸素

吸収多層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0077】実施例15

塗布液5を用いた以外は実施例11と同様の方法で酸素吸収多層フィルムを作製し、性能評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0078】比較例4

ポリウレタン系接着剤塗布液として、ポリエーテル成分(東洋モートン(株)製;商品名TM-329)を50重量部、ポリイソシアネート成分(東洋モートン(株)製;商品名CAT-88)を50重量部含む酢酸エチル溶液(固形分濃度:30重量%)を作製し、実施例11の塗布液の代わりに用い、延伸ナイロン層と酸素吸収層の間にバリア層として、エチレン-ビニルアルコール共重合体((株)クラレ製;商品名エパールEF-CR、厚さ15μm)を用いた以外は実施例11と同様の方法でフィルムを作成した。本フィルムの構成は、PET/印刷/延伸ナイロン/エチレン-ビニルアルコール共重合体/酸素吸収層/無延伸ポリプロピレンであり、総厚みは、約125μmであった。実施例11と同様の方法で性能評価をした結果を表2に示す。

【0079】実施例11~15で得られたフィルムは、フィルム厚みが薄く、柔軟性を有し、袋容器として容易に内容物の充填ができたが、比較例4で得られたフィルムは、フィルム厚みが厚く、スタンディングパウチの開口が容易でなく、内容物の充填作業性が良くなかった。

#### 【0080】

#### 【表2】

(10)

特開2003-128022

17

18

	多層フィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )	袋内酸素濃度 (vol%)	内容物(あずき) 充填作業性
実施例11	約117	0.1以下	良好
実施例12	約117	0.1以下	良好
実施例13	約117	0.1以下	良好
実施例14	約117	0.1以下	良好
実施例15	約117	0.1以下	良好
比較例4	約125	測定せず	不良

【0081】

【発明の効果】本発明の保存方法は、総厚さが薄く、強度及び柔軟性に優れた酸素吸収多層フィルムを使用することから、経済性、製袋時の取り扱い易さ、内容物充填\*

\* 時の作業性、容器としての開封容易性等の面において有利であり、食品や医薬品など様々な物品の長期保存を容易にする。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B65B 55/06

識別記号

F I  
B65B 55/06

テーマコード(参考)

B  
C

(72)発明者 高島 雅彦  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内  
(72)発明者 岡田 聡史  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内  
(72)発明者 和田 友孝  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 沓名 貴昭  
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内  
Fターム(参考) 4B021 LA15 LA17 LA24  
4F100 AA21 AB02D AK01A AK01C  
AK01D AK01E AK07 AK53B  
AK63 AK64 AL03 AR00C  
BA05 BA07 BA10A BA10E  
CA02B CA09D CB00B GB15  
GB23 GB66 JB16A JB16C  
JB16D JB16E JD02B JD03E  
JD14D JL11B JL12E YY00B